

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 4 月 2 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 0 9 6 5 1

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 0 9 6 5 1

出 願 人

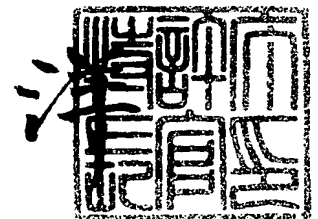
Applicant(s):

出光興産株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 付託願  
【整理番号】 1DK1605A  
【提出日】 平成16年 4月 2日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地  
    【氏名】 岩隈 俊裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地  
    【氏名】 松浦 正英  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地  
    【氏名】 山本 弘志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地  
    【氏名】 川村 久幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地  
    【氏名】 細川 地潮  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 喜平  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013619  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200131

【請求項 1】

一対の電極と、それら電極間に少なくとも二層の有機発光層が挟持されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、  
(1) 2つの有機発光層が電子障壁層を介して配置されており、  
(2) 該2つの有機発光層がともに電子輸送性発光材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

前記2つの有機発光層の電子移動度がともに  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

前記電子障壁層のアフィニティレベルが、前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層のアフィニティレベルよりも  $0.2 \text{ eV}$  以上小さい請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記電子障壁層のイオン化ポテンシャルと前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層のイオン化ポテンシャルとの差が  $0.2 \text{ eV}$  以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記電子障壁層のイオン化ポテンシャルと前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層のイオン化ポテンシャルとの差が  $0.2 \text{ eV}$  以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層からの発光が青色系発光である請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層からの発光が黄色～赤色系発光である請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層からの発光が黄色～赤色系発光であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層からの発光が青色系発光である請求項1～5及び8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

前記青色系発光の発光最大波長が  $450 \sim 500 \text{ nm}$  である請求項6～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

前記黄色～赤色系発光の発光最大波長が  $550 \sim 650 \text{ nm}$  である請求項6～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

白色を発光する請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

【発明の名称】 電子障壁層を介して2つの発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と略記する）に関する。より詳細には、低電圧駆動が可能で、高効率な白色発光を生じる有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、白色系有機EL素子は、モノカラー表示装置としての用途、バックライト等の照明用途及びカラーフィルターを使用したフルカラー表示装置等に使用できるため積極的に開発が行われている。白色系有機EL素子の色度変化は、製品としての品位を損なうだけではなく、例えばカラーフィルターと組み合わせたフルカラー表示ディスプレイでは色再現性の低下を引き起こす原因となるため、色度変化の少ない白色系有機EL素子が要求される。

【0003】

有機ELにより白色発光を得る方法は数多く提案されている。これらの方法は、1種類の発光材料だけで白色を得るものは少なく、通常は2種類又は3種類の発光材料を一つの有機EL素子の中で、同時に発光させている。3種類の発光材料を使用する場合は、光の三原色に対応する赤、青、緑の発光の組み合わせで白色にするが、色度制御が困難であり繰り返し再現性が悪いという問題があった。2種類の発光材料を使用する場合は、青系とその補色となる黄色～赤色系の発光材料を選択するが、黄色～赤色系の発光が強くなることが多く、色度変化を引き起こし易い。例えば、特許文献1の参考例1及び2に示されているように、従来の白色有機ELは青色発光が低下し易く、色度変化の問題点を有している。また、青色系ドーバントと黄色～赤色系ドーバントを同時にドーブし、ドーブ比を調整することによっても、白色発光が得られるが、赤色が強くなりやすいことに加え、青から赤へエネルギー移動し易いため、赤味を帯びた白色になりがちである。従って、白色を得るには、黄色～赤色系ドーバントを非常に希薄にドーブする必要がある、やはり再現性に問題があった。

【0004】

さらに、発光層に隣接する正孔輸送層に、黄色～赤色系材料をドーピングする方法がある。この方法では、正孔輸送層には電子が注入しにくいため、発光が偏りがちな黄色～赤色系をドーブしても赤が強く光ることではない。よって白色発光を得るための青色系発光と黄色～赤色系発光のバランスを取りやすく、発光効率にも優れていて寿命も長いという長所がある。しかし、エネルギー移動の距離依存性の問題から、連続駆動時や高温保存時の色度変化が大きいという重大な問題があった。本発明者らの知見では、励起された赤色発光分子は正孔輸送層側界面に集中しているため、劣化により電子とホールバランスが崩れ、界面への集中度合いが例え僅かでも変化すると、青色発光はそれほど変化していないのに、赤色発光は大きく変化してしまうことが色度変化の原因である。

【0005】

また、発光層を2分割するタイプにおいて、陽極側発光層を黄色～赤色系発光層、陰極側を青色発光層とした積層型がある。この場合、効率の面で優れているが、白色を得るためには黄色～赤色系発光を抑えるため、黄色～赤色系発光層の膜厚を青色系発光層に比べて薄くしたり、ドーブ濃度を低くする必要があり、素子作製が難しくなっていた。具体的には黄色～赤色系発光層の膜厚を、1～2nm程度にしなければ、白色発光とならないことが多かった。この膜厚は、通常の低分子系有機EL素子の分子サイズと同等レベルの薄さであることから制御が極めて難しいと言える。

【0006】

一方、発光層の発光領域が偏りやすい陽極側の発光層を青色系発光層とすることにより

、かさに開けがつかない傾向がみられる、奥層へ外層層の順序をより近づけることにより、白色発光を得ることができるようになり、駆動時の色度変化も小さくなったが、実用性を考えると、さらに色度変化の小さい、安定な白色系有機EL素子が求められている。

【0007】

【特許文献1】特開2001-52870号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、色度変化が少なく安定であり、且つ、低電圧駆動が可能で高効率な白色系有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題に着目し、2つの発光層の間に電子障壁を設けて、電子障壁層に対して陽極側に位置する発光層の陽極側のかに面及び電子障壁層の陰極側の界面上でそれぞれの発光をさせることで、発光領域の制御をより簡便なものとすることにより、色変化が少ない白色系有機EL素子を提供することができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0010】

本発明によれば、以下の有機EL素子及び表示装置が提供できる。

【1】一対の電極と、それら電極間に少なくとも二層の有機発光層が挟持されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、

(1) 2つの有機発光層が電子障壁層を介して配置されており、

(2) 該2つの有機発光層がともに電子輸送性発光材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子；

【2】前記2つの有機発光層の電子移動度がともに $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である上記

【1】記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【3】前記電子障壁層のアフィニティレベルが、前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層（以下、「陰極側発光層」という）のアフィニティレベルよりも $0.2 \text{ eV}$ 以上小さい上記【1】又は【2】に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【4】前記電子障壁層のイオン化ポテンシャルと前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層（以下、「陽極側発光層」という）のイオン化ポテンシャルとの差が $0.2 \text{ eV}$ 以下である上記【1】～【3】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【5】前記電子障壁層のイオン化ポテンシャルと前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層のイオン化ポテンシャルとの差が $0.2 \text{ eV}$ 以下である上記【1】～【4】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【6】前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層からの発光が青色系発光である上記【1】～【5】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【7】前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層からの発光が黄色～赤色系発光である上記【1】～【6】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【8】前記電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層からの発光が黄色～赤色系発光であることを特徴とする上記【1】～【5】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【9】前記電子障壁層に対して陰極側に位置する有機発光層からの発光が青色系発光である上記【1】～【5】及び【8】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【10】前記青色系発光の発光最大波長が $450 \sim 500 \text{ nm}$ である上記【6】～【9】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【11】前記黄色～赤色系発光の発光最大波長が $550 \sim 650 \text{ nm}$ である上記【6】～

【１】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【１２】白色を発光する上記【１】～【１１】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

【１３】上記【１】～【１２】のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、電子障壁層を二つの発光層の間に入れることで、簡便な素子構成で白色素子を実現することができ、特に電子障壁層のイオン化ポテンシャルを発光層に近いレベルにすることで、高い効率を実現できる。また、りん光型の発光層を用いても、容易に高い効率の白色素子を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

以下、本発明を詳細に説明する。

一対の電極と、それら電極間に少なくとも二層の有機発光層が挟持されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、

（１）２つの有機発光層が電子障壁層を介して配置されており、

（２）該２つの有機発光層がともに電子輸送性発光材料からなることを特徴とする。

【００１３】

本発明の有機ＥＬ素子においては、発光層は少なくとも２つ設けられ、この特定の２つの発光層の間に電子障壁層が挟持されていればよく、従って、発光層が３つ（第一、第二、第三発光層）設けられ、第一発光層と第二発光層との間に第一の電子障壁層、第二発光層と第三発光層との間に第二の電子障壁層を設けることもできる。以下の記載においては、特定の２つの発光層及び１つの電子障壁層が設けられる実施態様を例として説明するが、本発明はこの実施態様に何ら限定されるものではない。

【００１４】

まず、本発明の特徴となる構成を、図１及び図２を参照しながら説明する。図１は、本発明の一実施形態にかかる有機ＥＬ素子の典型的な素子構成を示す図であり、図２は、この有機ＥＬ素子の電子障壁層前後（必須構成層）のエネルギーレベルを示す図である。

【００１５】

本発明の有機ＥＬ素子１は、陽極２、電子輸送性材料からなる陽極側発光層５、電子障壁層６、電子輸送性材料からなる陰極側発光層７及び陰極９を必須構成成分とする。そして、陽極１と陽極側発光層５との間に設けられる正孔注入層３、正孔輸送層４、及び陰極側発光層７と陰極９の間の電子輸送層８等は、任意に積層される介在層である。

【００１６】

本発明の有機ＥＬ素子の構成としては図１に示すものに限らず、例えば

陽極／青系発光層／電子障壁層／黄色～赤色系発光層／陰極

陽極／黄色～赤色系発光層／電子障壁層／青系発光層／陰極

陽極／正孔輸送層／青系発光層／電子障壁層／黄色～赤色系発光層／陰極

陽極／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層／電子障壁層／青系発光層／陰極

陽極／正孔輸送層／青系発光層／電子障壁層／黄色～赤色系発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層／電子障壁層／青系発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青系発光層／電子障壁層／黄色～赤色系発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層／電子障壁層／青系発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青系発光層／電子障壁層／黄色～赤色系発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層／電子障壁層／青系発光層／電子

等が挙げられ、電子輸送性材料からなる 2 つの発光層の間に電子障壁層が積層されていれば特に限定されるものではない。

#### 【0017】

また、本発明の有機 EL 素子を白色系有機 EL 素子とするためには、青色系発光層と黄色～赤色系発光層の間に電子障壁層が積層しているならば特に限定されるものではない。

#### 【0018】

本発明においては、電子障壁層を介して配置された 2 つの有機発光層とともに電子輸送性発光材料からなることを特徴とするが、この場合の各層間のエネルギーレベルの関係を図 2 を参照しながら説明する。図 2 において、上辺のレベルは電子のアフィニティレベル、下辺はイオン化ポテンシャルを示す。エネルギーレベル図においては、下方がより大きい値を示す。

#### 【0019】

図 2 において、陰極からの電子は、電子輸送性材料からなる陰極側発光層 7 に流れ込み、陽極に向かって電子を輸送されるが、陰極側発光層 7 よりもアフィニティレベルの低い電子障壁層 6 との界面において、電子の流れがブロックされ、この界面に電子が局在する。陰極からの電子のうち、電子障壁層 6 を越えて陽極側発光層 5 に流れ込むものもあり、電子輸送性である陽極側発光層 5 は、この電子を陽極に向かって輸送する。この電子は、陽極側発光層 5 の陽極側の界面まで進んだところで、陽極からの正孔と出会うため、陽極側発光層 5 の陽極側界面で発光を生じる。さらに、陽極側発光層 5 を通過し、電子障壁層 6 の陰極側発光層 7 側の界面まで移動する正孔も存在し、陰極側発光層 7 の電子障壁層 6 側の界面（陰極側発光層 7 の陽極側界面）に局在している前記の電子と出会い、陰極側発光層 7 の電子障壁層 6 側の界面で発光を生じる。

#### 【0020】

本発明の有機 EL 素子においては、陽極側発光層 5 の陽極側界面及び陰極側発光層 7 の陽極側界面の 2箇所 で発光を生じる。そして、一方の発光層が青色系発光を生じ、他方の発光層が黄色～赤色系発光を生じることによって、白色発光を実現することができる。

#### 【0021】

本発明の有機 EL 素子は、陽極と陰極の間に少なくとも 2 層の有機発光層を含み、そのうちの少なくとも 2 つの有機発光層の間に電子障壁層を設けた本発明の構成により、2 つの発光層からの発光を制御しやすく、より安定な発光を生じさせることができる。

#### 【0022】

本発明の有機 EL 素子に白色系発光を生じさせる場合において、2 つの発光層の間に電子をブロックする層（電子障壁層）を入れることにより、上記 2 つの発光層の界面上で発光を生じさせることができる。従って、白色を得るために青色系発光と黄色～赤色系発光をバランスよく生じさせることができるため、どちらかの発光層の膜厚を極端に薄くしたり、ドーパ濃度を極端に薄くする必要がない。その結果、2 つの発光層を安定に発光させられるため、色度変化が少ない。従って、本発明の白色系有機 EL 素子は色変化が少なく、特に、高温環境下や連続駆動時で色変化が生じにくいので、情報表示機器、車載表示機器、照明器具等に好適に使用できる。

#### 【0023】

本発明において、電子障壁層を介して配置される 2 つの有機発光層の電子移動度は、ともに  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である。これらの発光層の電子移動度が  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  未満であると、陽極側発光層からの発光が著しく低下することがあり、不都合な場合がある。

#### 【0024】

本発明において、2 つの有機発光層の間に挟持される層を電子障壁として機能させるためには、この層（電子障壁層）を構成する材料は、陰極側発光層の材料よりもアフィニティレベルの小さい化合物を用いる必要があり、陰極側発光層の材料よりもアフィニティレベルが  $0.2 \text{ eV}$  以上小さい化合物であることが好ましく、電子障壁層のアフィニティ

レベルが陰極側発光層のエネルギーレベルよりも1.0 eVを超えて小さいと、著しく駆動電圧が上がることもあり、不都合な場合がある。

#### 【0025】

本発明において、電子障壁層のイオン化ポテンシャルと電子障壁層に対して陽極側に位置する有機発光層（以下、陽極側発光層ということがある）のイオン化ポテンシャルとの差は、0.2 eV以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 eV以下である。この差が0.5 eVを超えて大きいと、一方の発光層からの発光が見られなくなることがあり、不都合な場合がある。

#### 【0026】

本発明において、電子障壁層のイオン化ポテンシャルと陰極側発光層のイオン化ポテンシャルとの差は、0.2 eV以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 eV以下である。この差が0.5 eVを超えて大きいと、一方の発光層からの発光が見られなくなったり、駆動電圧が著しく高くなることもあり、不都合な場合がある。なお、イオン化ポテンシャルの差であるので、電子障壁層と陽極側発光層、又は電子障壁層と陰極側発光層とは、どちらのイオン化ポテンシャルが高くてもよい。

#### 【0027】

本発明において、各発光層から生じる発光の色は特に限定されず、有機EL素子が所望の発光色を呈するように、適宜選択すればよい。白色発光を得たい場合には、一方の発光層からの発光が青色系であり、他方の発光層からの発光が黄色～赤色系であることが好ましい。ここで、青色系発光の発光最大波長は、450～500 nmであることが好ましく、黄色～赤色系発光の発光最大波長は、550～650 nmであることが好ましい。

#### 【0028】

また、特に陽極と陰極の間に青色系発光層及び黄色～赤色系発光層の2層の発光層を含む場合に、2つの発光層の間に電子障壁層を設けることにより、色度変化の少ない白色系有機EL素子が得られる。

#### 【0029】

好ましくは、陽極と青色系発光層（陽極側発光層）との間に、正孔輸送性材料からなる第一の有機層を含み、第一の有機層は酸化剤を含んでもよい。好ましくは、陰極と黄色～赤色系発光層（陰極側発光層）の間に、電子輸送性材料からなる第二の有機層を含み、第二の有機層は還元剤を含んでもよい。好ましくは、陽極及び/又は陰極に接して無機化合物層を含んでもよい。

#### 【0030】

有機発光層のホスト材料は、電子輸送性である。電子輸送性のホスト材料としては、有機発光層に用いることができる電子輸送性のホスト材料であれば特に制限されることはない。また、陽極側発光層及び陰極側発光層を構成するホスト材料は、同一でも異なってもよい。

#### 【0031】

本発明で用いることができる電子輸送性ホスト材料としては、例えば、スチリル誘導体、アリーレン誘導体、芳香族アミン又は8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体等が挙げられる。スチリル誘導体としては、ジスチリル誘導体、トリススチリル誘導体、テトラスチリル誘導体又はスチリルアミン誘導体等があげられる。アリーレン誘導体としては、アントラセン誘導体、特にアリールアントラセン骨格を含有する化合物等が挙げられる。芳香族アミンとしては、例えば、芳香族に置換された窒素原子を2、3又は4つ含有する化合物が挙げられ、好ましくは、アルケニル基を少なくとも一つ含有する化合物が挙げられる。なかでもアントラセン誘導体や8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体等の電子輸送性が高い化合物が好ましい。

#### 【0032】

本発明においては、発光層が電子輸送性材料から構成されているので、発光層で主として流れやすい電子の一部を電子障壁層によって陰極側発光層の電子障壁層側の界面に留めて、ここで1色目を発光させ、さらに電子障壁層を越えて陽極側発光層に達した電子は、



電子輸送層は材料が構成されている陽極側発光層と正孔輸送層と出会う、陽極側発光層の陽極側界面又は、正孔輸送層と陽極側発光層界面で正孔と出会い、これによって2色目を安定に発光させている。

#### 【0033】

青色系発光層に用いられる青色系ドーパントとしては、例えば、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物又は縮合芳香族環含有化合物より選択される少なくとも一種の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。青色系ドーパントは、450nm～500nmの蛍光ピーク波長を有することが好ましい。

#### 【0034】

黄色～赤色系発光層に用いられる黄色～赤色系ドーパントとしては、例えば、フルオランテン骨格を複数有する化合物が挙げられるが、これらに限定されない。黄色～赤色系ドーパントは、電子供与性基とフルオランテン骨格を含有する化合物であることが好ましく、また、540nm～700nmの蛍光ピーク波長を有することが好ましく、550nm～650nmの蛍光ピーク波長を有することがより好ましい。青色系発光層及び黄色～赤色系発光層の膜厚は、十分な（良好な）発光効率を得ることができる発光層として機能するためには、いずれも5nm以上であることが好ましい。

#### 【0035】

本発明の有機EL素子に白色発光を生じさせる場合には、陽極と陰極の間に青色系発光層及び黄色～赤色系発光層の2層の発光層を、電子障壁層を介して配置する。また、白色系有機EL素子とする場合には、陽極と陽極側発光層（好ましくは青色系発光層）との間、又は陰極側発光層（好ましくは黄色～赤色系発光層）と陰極との間に、他の有機又は無機材料からなる介在層を積層することができる。介在層は、電子及び正孔を輸送でき、透明なものであれば制限されない。介在層を構成する材料の好ましい例としては、例えば、酸化In、酸化Sn、酸化Zn、硫化Zn、硫化Cd、窒化Ga等が挙げられる。

#### 【0036】

以下、本発明の有機EL素子が白色系有機EL素子である場合の特徴的な部分である青色系発光層、黄色～赤色系発光層及び電子障壁層を中心に説明する。従って、その他の有機層、無機化合物層等の介在層、陽極、陰極等の構成や製法については、一般的な構成を採ることができるため、簡単に説明する。

#### 【0037】

##### 1. 発光層

##### (1) 青色系発光層

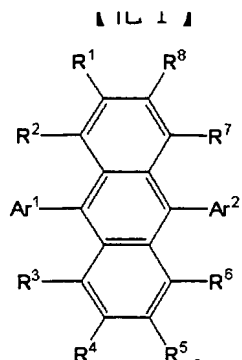
本発明における、電子障壁層を介して配置される2つの発光層のうち、いずれを青色系発光層とするかは限定されないが、陽極側発光層を青色系発光層とすることが好ましい。

#### 【0038】

青色系発光層は、発光の最大波長が450～500nmである発光層であり、好ましくは、ホスト材料と青色系ドーパントからなる。ホスト材料は、スチリル誘導体、アリーレン誘導体又は芳香族アミンであることが好ましい。スチリル誘導体は、ジスチリル誘導体、トリスチリル誘導体、テトラスチリル誘導体及びスチリルアミン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種類であることが特に好ましい。アリーレン誘導体は、アントラセン誘導体、特にアリアルアントラセン骨格を有する化合物であることが特に好ましい。芳香族アミンは、芳香族置換された窒素原子を2～4個有する化合物であることが好ましく、芳香族置換された窒素原子を2～4個有し、且つアルケニル基を少なくとも一つ有する化合物が特に好ましい。

#### 【0039】

上記スチリル誘導体及びアントラセン誘導体としては、例えば下記一般式(1)～(6)で示される化合物が、上記芳香族アミンとしては、例えば下記一般式(7)～(8)で示される化合物が挙げられる。

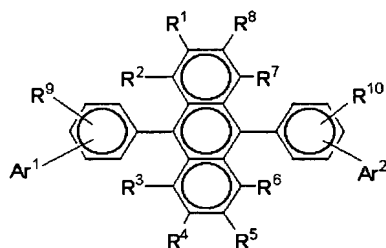


[1]

(式中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。)

【0040】

【化2】

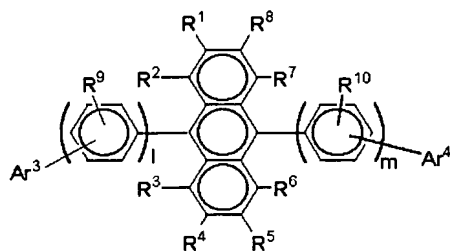


[2]

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5 ～

【0041】

【化3】

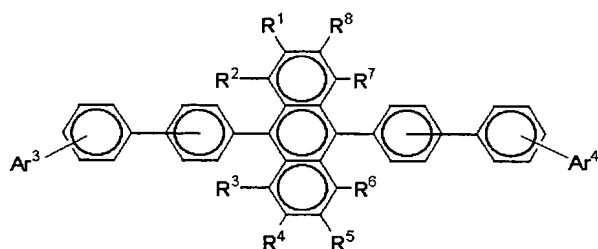


[3]

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。 $l$  は1～3、 $m$  は1～3、且つ  $l+m \geq 2$  である。)

【0042】

【化4】



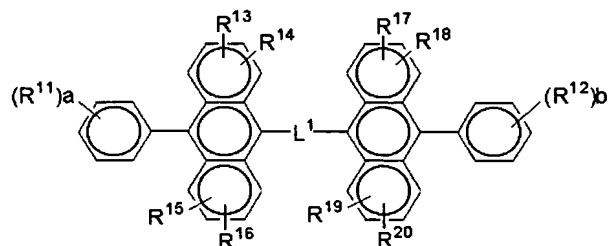
[4]

(式中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。)

本直供の炭素原子数10～30の稠環多環系、置換若しくは本直供の炭素原子数5～30の複素環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。)

【0043】

【化5】

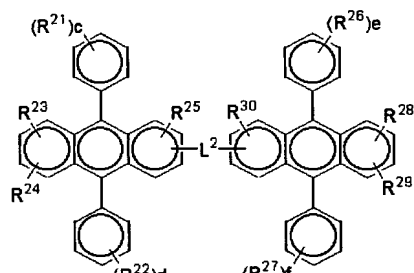


[5]

(式中、R<sup>11</sup>～R<sup>20</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複素環式基を示し、a及びbは、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>11</sup>同士又はR<sup>12</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、またR<sup>11</sup>同士又はR<sup>12</sup>同士が結合して環を形成していてもよいし、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>が互いに結合して環を形成していてもよい。L<sup>1</sup>は単結合又は—O—、—S—、—N(R)—(Rはアルキル基又は置換してもよいアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

【0044】

【化6】

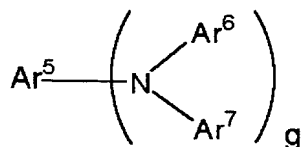


[6]

(式中、R<sup>21</sup>～R<sup>30</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複数環式基を示し、c、d、e及びfは、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>21</sup>同士、R<sup>22</sup>同士、R<sup>26</sup>同士又はR<sup>27</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、またR<sup>21</sup>同士、R<sup>22</sup>同士、R<sup>26</sup>同士又はR<sup>27</sup>同士が結合して環を形成していてもよいし、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>、R<sup>28</sup>とR<sup>29</sup>が互いに結合して環を形成していてもよい。L<sup>2</sup>は単結合又は—O—、—S—、—N(R)—(Rはアルキル基又は置換してもよいアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

【0045】

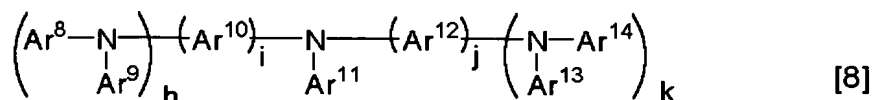
【化7】



[7]

(式中、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>及びAr<sup>7</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含んでいてもよく、gは1～4の整数を示す。)

【0046】



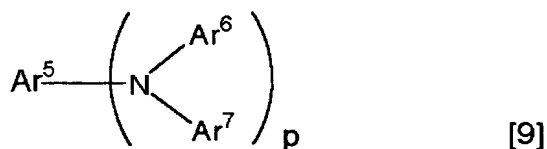
(式中、 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ 及び $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^{10}$ 及び $\text{Ar}^{12}$ は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の二価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基又はスチリレン基を含んでいてもよく、 $h$ 及び $k$ はそれぞれ0～2の整数、 $i$ 及び $j$ はそれぞれ0～3の整数である。)

【0047】

青色系ドーパントは、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物及び縮合芳香族環含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。そのとき、青色系ドーパントは異なる複数の化合物から構成されていてもよい。上記スチリルアミン及びアミン置換スチリル化合物としては、例えば下記一般式〔9〕～〔10〕で示される化合物が、上記縮合芳香族環含有化合物としては、例えば下記一般式〔11〕で示される化合物が挙げられる。

【0048】

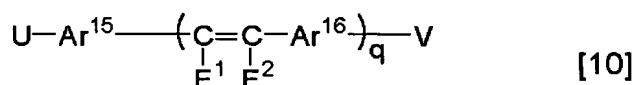
【化9】



(式中、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 及び $\text{Ar}^7$ は、それぞれ独立に、炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含み、 $p$ は1～3の整数を示す。)

【0049】

【化10】



(式中、 $\text{Ar}^{15}$ 及び $\text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数6～30のアリーレン基、 $\text{E}^1$ 及び $\text{E}^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数6～30のアリール基若しくはアルキル基、水素原子又はシアノ基を示し、 $q$ は1～3の整数を示す。U及び／又はVはアミノ基を含む置換基であり、該アミノ基がアリールアミノ基であると好ましい。)

【0050】

【化11】



(式中、Aは炭素原子数1～16のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素原子数6～30の置換若しくは未置換のアリール基、炭素原子数6～30の置換若しくは未置換のアルキルアミノ基、又は炭素原子数6～30の置換若しくは未置換のアリールアミノ基、Bは炭素原子数10～40の縮合芳香族環基を示し、 $r$ は1～4の整数を示す。)

【0051】

また、青色系発光層としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物としては、ホスト材料にカルバゾール環を含む化合物が好ましい。

【0052】

カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物

にエネルギー移動による化合物は特に制限はなく、同時に心して選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環等を有していてもよい。

#### 【0053】

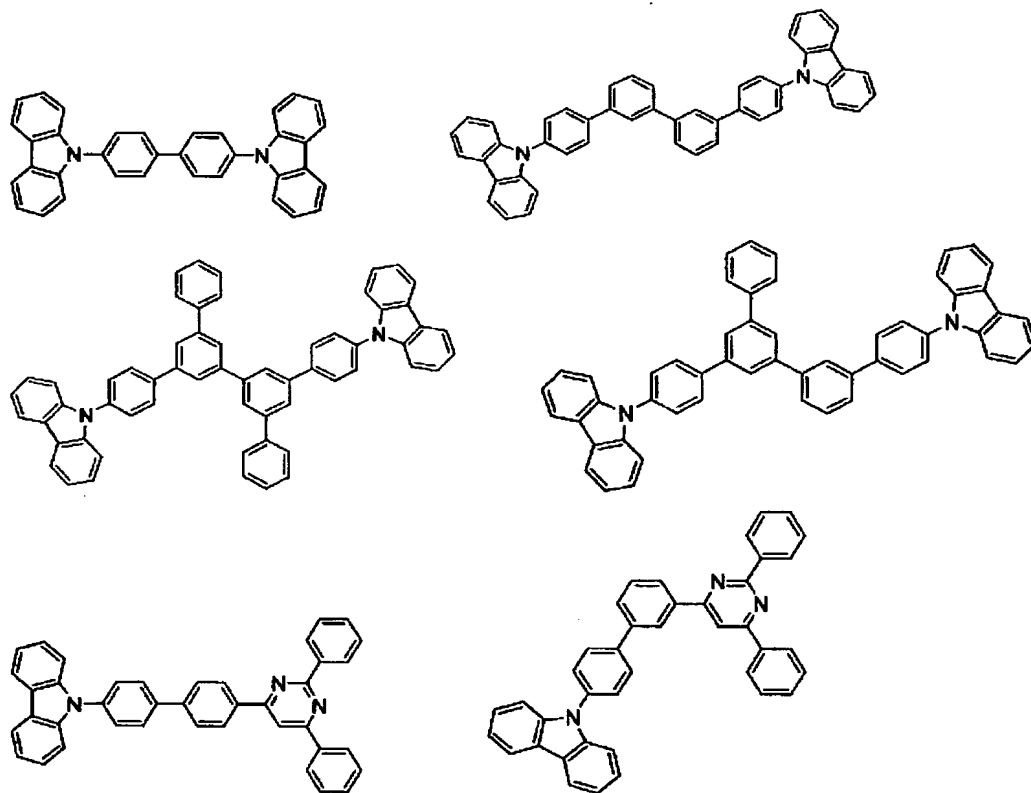
このようなりん光発光に好適なホスト化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0054】

りん光発光に好適なホスト化合物のうち、カルバゾール誘導体の具体例としては、下記構造式を有する化合物が挙げられる。

#### 【0055】

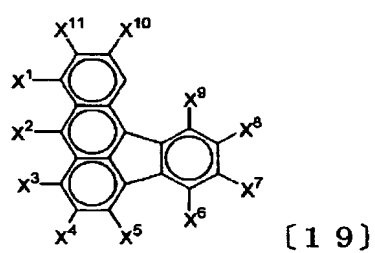
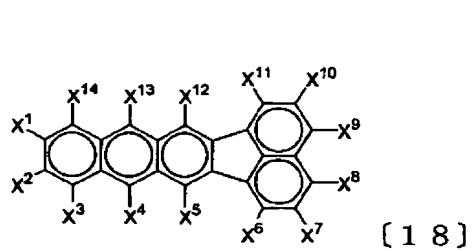
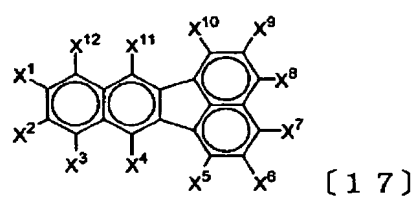
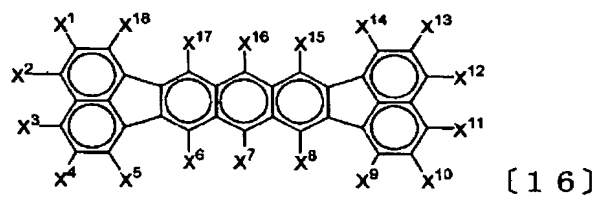
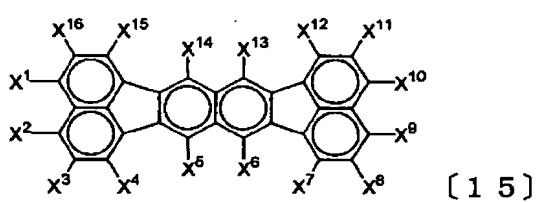
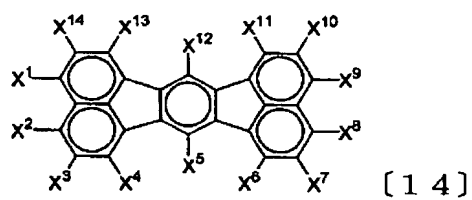
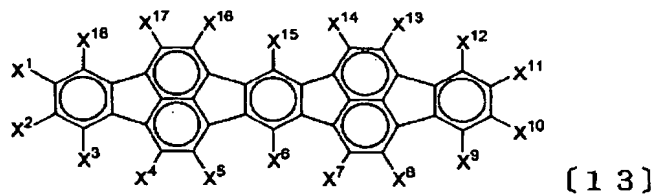
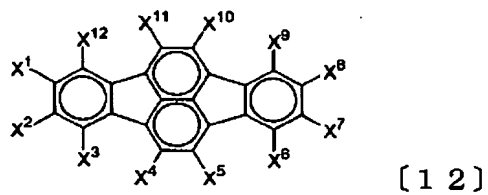
##### 【化12】



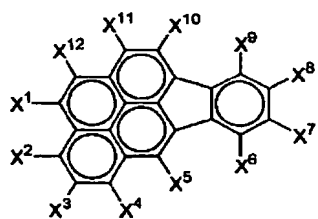
#### 【0056】

りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三

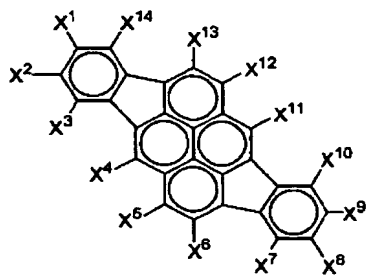




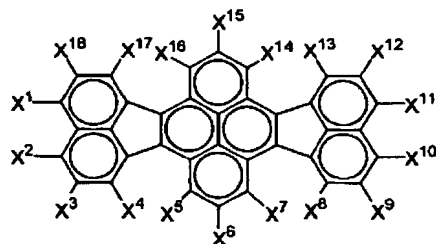




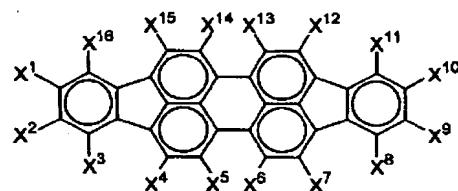
[ 2 0 ]



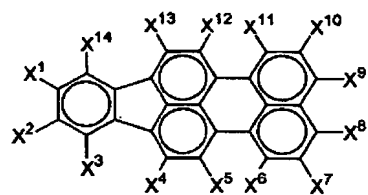
[ 2 1 ]



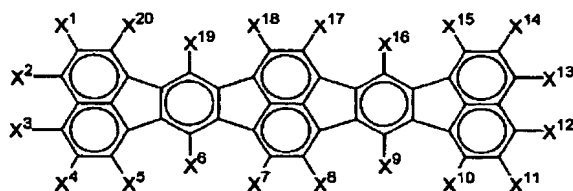
[ 2 2 ]



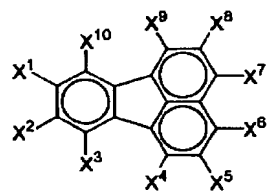
[ 2 3 ]



[ 2 4 ]



[ 2 5 ]

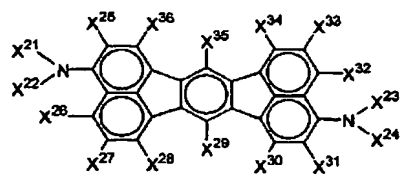


[ 2 6 ]

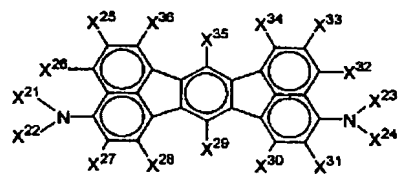
〔式中、 $X^1 \sim X^{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 1 ～ 30 のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキルアミノ基又は置換若しくは無置換炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び  $X^1 \sim X^{20}$  は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。〕

また、一般式〔 1 2 〕～〔 2 6 〕の化合物は、アミノ基又はアルケニル基を含有することが好ましい。

【 0 0 6 6 】



〔27〕



〔28〕

(式中、 $X^{21} \sim X^{24}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基であり、 $X^{21}$  と  $X^{22}$  及び／又は  $X^{23}$  と  $X^{24}$  は、炭素－炭素結合又は－O－、－S－を介して結合していてもよい。 $X^{25} \sim X^{36}$  は、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 1 ～ 30 のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキルアミノ基又は置換若しくは無置換炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び  $X^{25} \sim X^{36}$  は結合して環状構造を形成していてもよい。各式中の置換基  $X^{25} \sim X^{36}$  の少なくとも一つがアミン又はアルケニル基を含有することが好ましい。)

## 【0067】

また、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、高効率及び長寿命を得るために電子供与性基を含有することが好ましく、好ましい電子供与性基は置換若しくは未置換のアリールアミノ基である。さらに、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、縮合環数 5 以上が好ましく、6 以上が特に好ましい。これは、蛍光性化合物が 540 ～ 700 nm の蛍光ピーク波長を示し、青色系発光材料と蛍光性化合物からの発光が重なって白色を呈するからである。上記の蛍光性化合物は、フルオランテン骨格を複数有すると、発光色が黄色～橙色又は赤色領域となるため好ましい。特に好ましい蛍光性化合物は、電子供与性基とフルオランテン骨格又はペリレン骨格を有し、540 ～ 700 nm の蛍光ピーク波長を示すものである。

## 【0068】

また、黄色～赤色系発光層にも、りん光発光性の化合物を用いることができる。りん光発光性の化合物としては、ホスト材料にカルバゾール環を含む化合物が好ましく、青色系発光層で用いられる化合物を用いることができる。ドーパントとしても三重項励起子から発光することのできる化合物であり、三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。特に、黄色～赤色系ドーパントとしては2-フェニルキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体等が、好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以

がの配位)を用いてもよい。

#### 【0069】

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%であり、1～30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

#### 【0070】

黄色～赤色系発光層の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10～50nm、より好ましくは20～50nm、最も好ましくは30～50nmである。5nm未満では発光効率が低下する恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

#### 【0071】

### (3) 電子輸送性発光材料

本発明における、電子障壁層を介して配置される2つの発光層は、共に電子輸送性である。従って、本発明において、青色系発光層と黄色～赤色系発光層で用いられる発光材料は、電子輸送性発光材料である。電子輸送性発光材料とは、電子移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である発光材料であり、具体的には、アントラセン誘導体や8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体等が挙げられる。電子移動度及び正孔移動度はTime of Flight法等により、測定することができる。Time of Flight法による移動度測定はオプテル社TOF-301等を用いることができる。

#### 【0072】

### 2. 電子障壁層

電子障壁層は陰極側発光層の材料よりもアフィニティーレベルの小さい化合物でなければならない。陰極側発光層材料よりもアフィニティーレベルが小さい化合物であれば、特に制限はなく、種々の有機化合物、無機化合物を用いることができる。電子障壁層として用いる材料としては、陰極側発光層の材料よりもアフィニティーレベルが0.2eV以上小さいことが好ましい。例えば、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、第三級アミン化合物等有機EL素子の正孔注入層／正孔輸送層に使用されている化合物等を用いることができる。電子障壁層の膜厚は、好ましくは1～30nm、より好ましくは1～20nmである。

#### 【0073】

アフィニティーレベル（以下、「Af」）は、理研計器社製AC-1を用いたイオン化ポテンシャル（以下、「Ip」）の測定と、紫外可視吸収スペクトルから算出した光学的バンドギャップ（以下、「Eg」）から下記式によって求める。

$$Af = Ip - Eg$$

#### 【0074】

電子障壁層のイオン化ポテンシャルと、これに隣接する2つの発光層（陽極側発光層及び陰極側発光層）のイオン化ポテンシャルとの差 $\Delta Ip$ は、0.2eV以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルの差 $\Delta Ip$ が0.2eVより大きいと、一方の発光層しか発光しないことや、駆動電圧が著しく上昇することがあり、不都合な場合がある。電子障壁層のイオン化ポテンシャルを発光層のイオン化ポテンシャルに近いレベルとすることで、高い効率を実現することができる。

#### 【0075】

上記においては電子障壁層を介して2つの発光層が配置され、この2つの発光層のうちの一方を青色系発光層、他方を黄色～赤色系発光層とすることによって白色系発光を得る場合について説明したが、本発明は上記構成に限定されるものではない。例えば、前記したように、発光層を3つ設け、それぞれの間に電子障壁層を設けることにより、3つの発光層をそれぞれ青色系、赤色系及び緑色系発光層とし、それぞれの界面において発光を生じさせることによって白色系有機EL素子を構成してもよい。

#### 【0076】

(1) 第一の有機層

陽極と陽極側発光層の間に、第一の有機層として、正孔注入層、正孔輸送層又は有機半導体層等を設けることができる。正孔注入層又は正孔輸送層は、発光層への正孔注入を助け、正孔を発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。正孔注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。このような正孔注入層又は正孔輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。正孔注入層又は正孔輸送層を形成する材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0077】

このような正孔注入層又は正孔輸送層の形成材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等参照）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフエンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0078】

正孔注入層又は正孔輸送層の材料としては、上記のものを用いることができるが、ホルフィリン化合物（特開昭63-295695号公報等）に開示のもの）、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、芳香族第3級アミン化合物を用いることもできる。また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用することができる。

#### 【0079】

この正孔注入層又は正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、正孔注入層又は正孔輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入層又は正孔輸送層を積層したものであってもよい。正孔注入層又は正孔輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、20～200nmである。

#### 【0080】

有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。有機半導体層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、10～1,000nmである。

#### 【0081】

##### （2）第二の有機層

陰極と第二発光層の間に、第二の有機層として、電子注入層又は電子輸送層等を設けることができる。電子注入層又は電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層は、エネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。

#### 【0082】

電子輸送層は、数nm～数 $\mu$ mの膜厚で適宜選ばれるが、 $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、電子移動度が $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs以上であるものが好ましい。尚、電子移動度は、正孔移動度と同様の方法で測定できる。

#### 【0083】

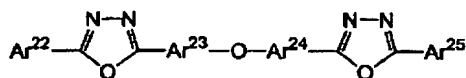
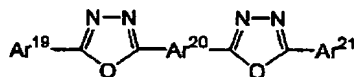
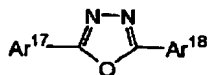
電子注入層又は電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体が好適である。

#### 【0084】

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシニン（一般に、8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えば、発光材料の項で記載したトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）を用いることができる。

#### 【0085】

一方、オキサジアゾール誘導体としては、下記一般式〔29〕～〔31〕で表わされる電子伝達化合物が挙げられる。



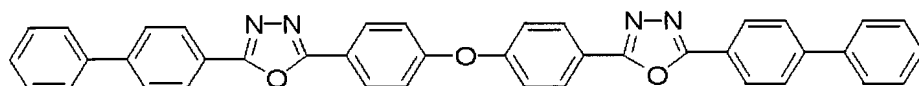
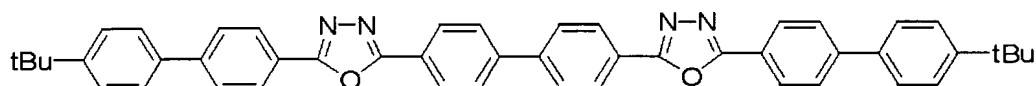
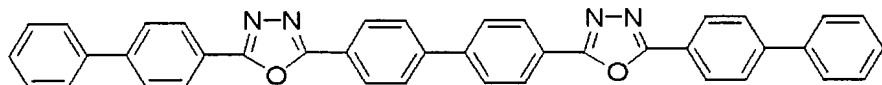
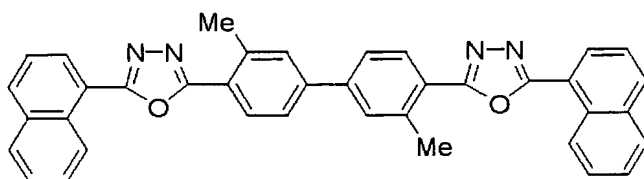
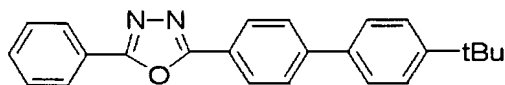
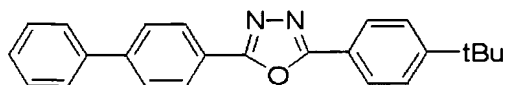
(式中、 $Ar^{17}$ 、 $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ 、 $Ar^{25}$ は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 $Ar^{20}$ 、 $Ar^{23}$ 、 $Ar^{24}$ は、置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

#### 【 0 0 8 6 】

ここで、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。

#### 【 0 0 8 7 】

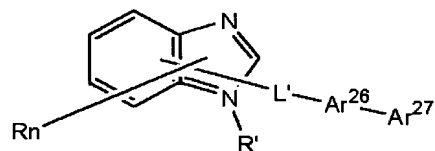
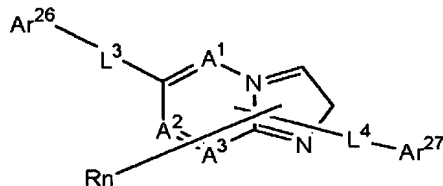
上記電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げることができる。



【0088】

下記式で表される含窒素複素環誘導体

【化 18】

(式中、 $A^1 \sim A^3$  は、窒素原子又は炭素原子である。

$R$  及び  $R'$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、 $n$  は 0 から 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R$  は、互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数の  $R$  基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

$Ar^{26}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基である。

$Ar^{27}$  は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル

基、炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数0～10のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。

ただし、Ar<sup>26</sup>、Ar<sup>27</sup>のいずれか一方は、置換基を有していてもよい炭素数10～60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロ縮合環基である。

L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>及びL'は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

#### 【0089】

下記式で表される含窒素複素環誘導体



(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、

L<sup>5</sup>は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

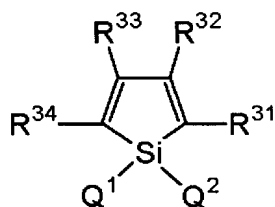
Ar<sup>28</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、

Ar<sup>29</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。)

#### 【0090】

特開平第09-087616号公報に示されている、下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子

#### 【化19】

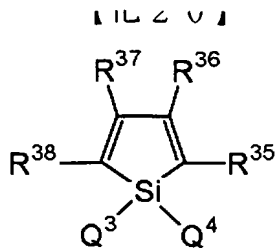


(式中、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はQ<sup>1</sup>とQ<sup>2</sup>が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、R<sup>31</sup>～R<sup>34</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

#### 【0091】

特開平第09-194487号公報に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体



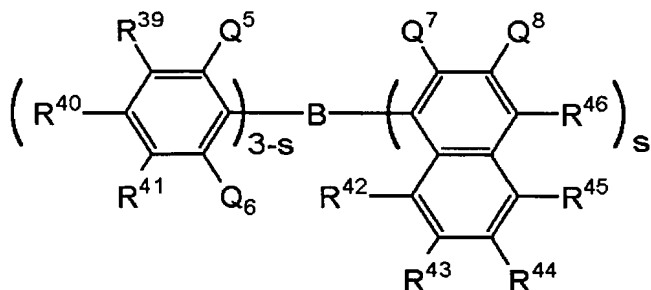


(式中、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 から 6 までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は  $Q^3$  と  $Q^4$  が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{35} \sim R^{38}$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である(但し、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がフェニル基の場合、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がチエニル基の場合、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、一価炭化水素基を、 $R^{36}$  及び  $R^{37}$  は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は  $R^{36}$  と  $R^{37}$  が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がシリル基の場合、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 から 6 の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^{35}$  及び  $R^{36}$  でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、アルキル基及びフェニル基ではない。))

【0092】

特再第 2000-040586 号公報に示されている下記式で表されるボラン誘導体

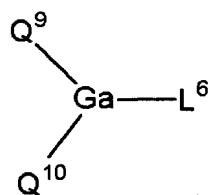
【化 21】



(式中、 $R^{39} \sim R^{46}$  及び  $Q^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^5$ 、 $Q^6$  及び  $Q^7$  は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^7$  と  $Q^8$  の置換基は、相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $s$  は 1 ～ 3 の整数を示し、 $s$  が 2 以上の場合、 $Q^7$  は異なってもよい。但し、 $s$  が 1、 $Q^5$ 、 $Q^6$  及び  $R^{40}$  がメチル基であって、 $R^{46}$  が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び  $s$  が 3 で  $Q^7$  がメチル基の場合を含まない。)

【0093】

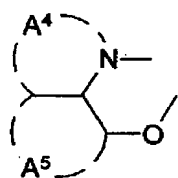
特開平 10-088121 号公報に示されている下記式で示される化合物



(式中、 $Q^9$ 、 $Q^{10}$  は、それぞれ独立に、下記式(1)で示される配位子を表し、 $L^6$  は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^{47}$  ( $R^{47}$  は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)又は $-O-Ga-Q^{11}$  ( $Q^{12}$ ) ( $Q^{11}$  及び  $Q^{12}$  は、 $Q^9$  及び  $Q^{10}$  と同じ意味を表す。)で示される配位子を表す。)

【0094】

【化23】



(3)

(式中、環  $A^4$  及び  $A^5$  は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である。)

【0095】

この金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

【0096】

上記式の配位子を形成する環  $A^4$  及び  $A^5$  の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)ア

ミノ基、ヒヘ（ノ）セトマシエアルノノミノ基、ヒヘ（ノ）セトマシノロヒルノノミノ基、ヒス（アセトキシブチル）アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ビリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ビペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、グラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成してもよい。

#### 【0097】

電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーバントを含有してもよい。ここで、還元性ドーバントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

#### 【0098】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーバントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる。仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーバントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましくは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーバントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0099】

本発明においては、陰極と有機層の間に、絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及び $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物と

としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及び $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0100】

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ 及び $\text{Zn}$ の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0101】

電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ である。

#### 【0102】

青色系発光層又は第一の有機層は、酸化剤を含むことが好ましい。好ましい酸化剤としては、電子吸引力又は電子アクセプターである。例えば、ルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類がある。特に好ましいルイス酸は、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等である。

#### 【0103】

黄色～赤色系発光層又は第二の有機層は、還元剤を含むことが好ましい。好ましい還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体である。特に好ましいアルカリ金属は $\text{Cs}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ である。

#### 【0104】

##### (3) 無機化合物層

陽極及び／又は陰極に接して無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層は、付着改善層として機能する。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 $\text{SiOX}$ 、 $\text{AlOX}$ 、 $\text{SiNX}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeOX}$ 、 $\text{LiOX}$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiOX}$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaOX}$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaNX}$ 、 $\text{C}$ 等各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 $\text{SiOX}$ 、 $\text{AlOX}$ 、 $\text{SiNX}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeOX}$ 、 $\text{C}$ が安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。無機化合物層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、 $0.1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である。

#### 【0105】

発光層を含む各有機層及び無機化合物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、得られる有機EL素子の特性が均一となり、また、製造時間が短縮できることから、電子注入層と発光層とは同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

#### 【0106】

##### 4. 電極

陽極としては、仕事関数の大きい（例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキ

リチウム、ナトリウム、銀等の１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。また、陽極の厚さも特に制限されるものではないが、 $10 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましく、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。陰極には、仕事関数の小さい（例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 未満）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。また陰極の厚さも特に制限されるものではないが、 $10 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましく、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。陽極又は陰極の少なくとも一方は、発光層から放射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が $10\%$ 以上の値であることが好ましい。電極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等により製造できる。

#### 【実施例】

##### 【0107】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、各例で得られた有機EL素子の評価は下記の通りである。

(1) 初期性能：CIE 1931色度座標にて色度を測定し評価した。

(2) イオン化ポテンシャル（以下、IPと表す）：理研計器製AC-1を用いて測定した。

(3) アフィニティレベル（以下、Afと表す）： $Af = IP - Eg$ とした。（ただし、Egは紫外可視吸収スペクトルから算出した光学的バンドギャップを表す。）

(4) 発光効率：素子に所定の電圧を印加し、ミノルタ社製輝度計CS-1000にて輝度を測定し、同時にケースレー社製電流計を用いて電流値を測定し、その結果より算出した。

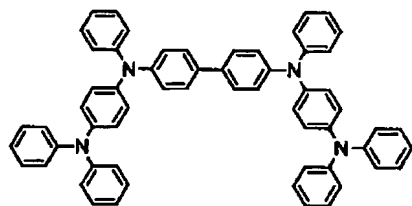
##### 【0108】

#### 実施例1

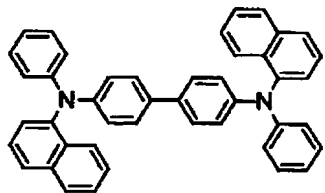
（有機EL素子の形成）

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ 厚のITO透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄を行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 $60 \text{ nm}$ のN, N'-ビス（N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜（以下「TPD232膜」；下記に構造式を示す）を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚 $20 \text{ nm}$ の4, 4'-ビス【N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ】ビフェニル膜（以下「NPD膜」；下記に構造式を示す）を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。

##### 【0109】



〔TPD232〕



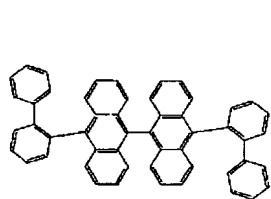
〔NPD〕

## 【0110】

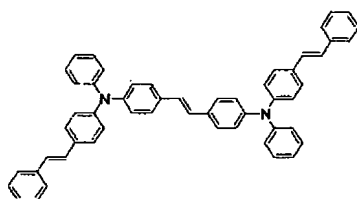
さらに、NPD膜の成膜に続けて、膜厚10nmにて下記式〔32〕で示されるアントラセン誘導体と下記式〔34〕で示されるフルオランテン誘導体（以下、「R1」；黄色～赤色系ドーパント；蛍光ピーク波長545nm）を40：2の重量比で蒸着して成膜し、黄色～赤色系発光層（陽極側発光層； $IP/Af(eV) = 5.7/2.7$ ）とした。次いで、5nmにて電子障壁層（ $IP/Af(eV) = 5.2/2.2$ ）として機能するNPD膜を成膜した。膜厚30nmにて下記式〔32〕で示されるアントラセン誘導体と、下記式〔33〕で示されるスチリル誘導体（以下、「B1」；青色系ドーパント）を40：2の重量比で蒸着して成膜し、青色系発光層（陽極側発光層（ $IP/Af(eV) = 5.7/2.7$ ））とした。ついで、この膜上に、電子輸送層として膜厚10nmのトリス（8-キノリノール）アルミニウム膜（以下「Alq膜」；下記に構造式を示す）を成膜した。この後、Li（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq：Li膜を10nm形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

## 【0111】

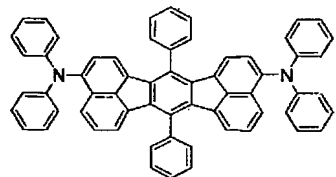
## 【化25】



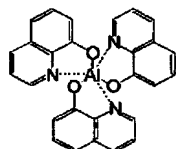
〔32〕



〔33〕



〔34〕



〔Alq〕

## 【0112】

得られた素子の、CIE1931色度座標（x，y）値、発光色、発光輝度100cd/m<sup>2</sup>での発光効率、電子障壁層のアフィニティレベルと陰極側発光層のアフィニティレ

、の左△A 1、並びに電子障壁層と陽極側及び陰極側发光層とのイオン化ポテンシャルの差△I Pをそれぞれ下記表1に示す。また、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（a）に示す。

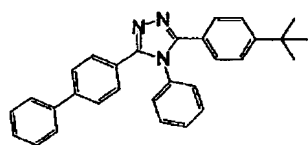
【0113】

#### 実施例2

電子障壁層としてNPDの代わりにトリアゾール誘導体（以下、「TAZ」；下記に構造式を示す）を膜厚5 nmにて成膜した以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製をした。実施例1と同様に、発光色、発光効率等を下記表1に示し、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（b）に示す。

【0114】

【化26】



〔TAZ〕

【0115】

#### 実施例3

正孔輸送層として機能するNPD膜の成膜に続けて、膜厚30 nmにて上記式（32）で示されるアントラセン誘導体と上記式（33）で示されるB1を40：2の重量比で蒸着して成膜し、青色系発光層とした。次いで、5 nmにてNPD膜を成膜した。ついで、膜厚10 nmにて上記式（32）で示されるアントラセン誘導体と、上記式（34）で示されるR1（蛍光ピーク波長545 nm）を40：2の重量比で蒸着して成膜し、黄色～赤色系発光層とした以外は、実施例1と同様に素子作製をした。実施例1と同様に、発光色、発光効率等を下記表1に示し、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（c）に示す。

【0116】

#### 実施例4

正孔輸送層として機能するNPD膜の成膜に続けて、膜厚30 nmにて上記式（32）で示されるアントラセン誘導体と上記式（33）で示されるB1を40：2の重量比で蒸着して成膜し、青色系発光層とした。次いで、5 nmにてNPD膜を成膜した。ついで、膜厚10 nmにてA1qと、上記式（34）で示されるR1（蛍光ピーク波長545 nm）を40：2の重量比で蒸着し成膜し、黄色～赤色系発光層とした以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。実施例1と同様に、発光色、発光効率等を下記表1に示し、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（d）に示す。

【0117】

#### 比較例1

陽極側発光層（黄色～赤色系発光層）と陰極側発光層（青色系発光層）との間に電子障壁層を成膜しなかった以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の色度は（0.50, 0.42）となり、白色発光は得られずに、黄色発光が観察された。実施例1と同様に、発光色、発光効率等を下記表1に示し、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（e）に示す。

【0118】

#### 比較例2

陽極側発光層（青色系発光層）と陰極側発光層（黄色～赤色系発光層）との間に電子障壁層を成膜しなかった以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の色度は（0.28, 0.28）となり、白色発光が得られた。実施例1と同様に、発光色、発光効率等を下記表1に示し、得られた素子の電子障壁層前後のエネルギーレベルを図3（f）に示す。

【表 1】

表 1

	陽極側発光層 の IP/Af (eV)	陽極側発光層 の IP と電子 障壁層の IP の差 $\Delta$ IP (eV)	電子障壁層の IP/Af (eV)	陰極側発光層 の IP と電子 障壁層の IP の差 $\Delta$ IP (eV)	陰極側発光層 の Af と電子 障壁層の Af の差 $\Delta$ Af (eV)	陰極側発光層 の IP/Af (eV)	色度 100cd/m <sup>2</sup> 時	発光効率 (cd/A) 100cd/m <sup>2</sup> 時
実施例 1	5.7/2.7 (化合物[32]: R1[34])	0.5	5.2/2.2 (NPD)	0.5	0.5	5.7/2.7 (化合物[32]: B1[33])	(0.29,0.29) 白色	9.5
実施例 2	5.7/2.7 (化合物[32]: R1[34])	0	5.7/1.9 (TAZ)	0	0.8	5.7/2.7 (化合物[32]: B1[33])	(0.30,0.30) 白色	11.2
実施例 3	5.66/2.73 (化合物[32]: B1[33])	0.04	5.7/1.9 (TAZ)	0	0.8	5.7/2.7 (化合物[32]: R1[34])	(0.32,0.34) 白色	10.2
実施例 4	5.66/2.73 (化合物[32]: B1[33])	0.46	5.2/2.2 (NPD)	0.5	0.5	5.7/2.7 (Alq : R1[34])	(0.33,0.35) 白色	8.5
比較例 1	5.7/2.7 (化合物[32]: R1[34])	—	—	—	—	5.7/2.7 (化合物[32]: B1[33])	(0.50,0.42) 黄色	8.0
比較例 2	5.7/2.7 (化合物[32]: B1[33])	—	—	—	—	5.7/2.7 (化合物[32]: R1[34])	(0.28,0.28) 白色	6.0

## 【 0 1 2 0 】

表 1 の結果から、電子障壁層を介して、電子輸送性材料からなる 2 つの有機発光層を配置することにより、白色発光が得られ、発光効率も高い有機 EL 素子が得られることがわ



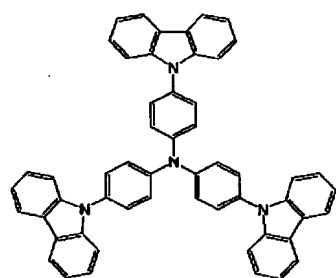
【0121】

実施例5

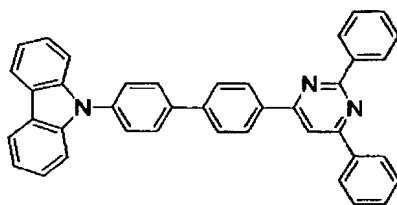
実施例1における正孔輸送層であるNP D膜を成膜することなく、正孔注入層であるTPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmのトリカルバゾリルトリフェニルアミン（以下、「TCTA」；構造式を下記に示す）を成膜した。TCTA膜の成膜に続けて、膜厚30nmにて下記式〔35〕で示されるカルバゾール誘導体と、下記式〔36〕で示されるイリジウム錯体を50：4の重量比で蒸着して成膜し、青色系発光層（IP/Af（eV）=5.8/2.6）とした。次いで、5nmにて下記式〔38〕で示されるカルバゾール誘導体を成膜した。この膜は電子障壁層（IP/Af（eV）=5.7/2.2）として機能する。ついで、膜厚30nmにてカルバゾール誘導体〔35〕と下記式〔37〕で示されるイリジウム錯体を30：3の重量比で蒸着して成膜し、黄色～赤色系発光層（IP/Af（eV）=5.8/2.6）とした。この膜上に、膜厚10nmにてアルミニウム（III）ビス（2-メチルー8-キノリナート）-4-フェニルフェノレート（以下、「BA1q」；構造式を下記に示す）を成膜した。この後、Li（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq：Li膜を10nm形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

【0122】

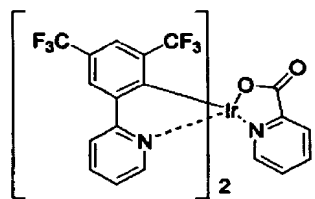
【化27】



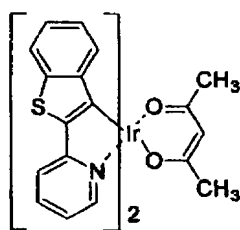
〔TCTA〕



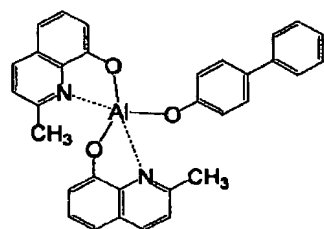
〔35〕



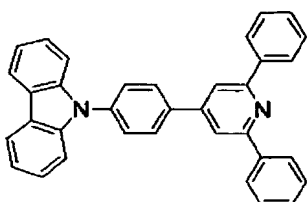
〔36〕



〔37〕



〔BA1q〕



〔38〕

【0123】

得られた素子は直流電圧11Vで発光輝度100cd/m<sup>2</sup>、効率25.2cd/A、色度は（0.35, 0.40）となり、非常に高い効率で白色発光を得ることができた。得られた素子の、CIE1931色度座標（x, y）値、発光色、並びに発光輝度100cd/m<sup>2</sup>での発光効率、電子障壁層のアフィニティレベルと陰極側発光層のアフィニティ

レベルの差 $\Delta H_1$ 、並びに電子障壁層と陽極側及び陰極側発光層とのイオン化ポテンシャルの差 $\Delta I_P$ をそれぞれ下記表2に示す。

【0124】

・比較例3

陽極側発光層と陰極側発光層との間に電子障壁層を成膜しなかった以外は実施例5と同様にして有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧13Vで発光輝度100cd/m<sup>2</sup>、効率2.2cd/A、色度は(0.60, 0.34)となり、白色発光は得られず、効率も低い素子であった。

【0125】

表 2

	陽極側発光層 の IP/Af (eV)	陽極側発光層 の IP と電子 障壁層の IP の差 $\Delta$ IP (eV)	電子障壁層 の IP/Af (eV)	陰極側発光 層の IP と電 子障壁層の IP の差 $\Delta$ IP (eV)	陰極側発光層 の Af と電子 障壁層の Af の差 $\Delta$ Af (eV)	陰極側発光層 の IP/Af (eV)	色度 100cd/m <sup>2</sup> 時	発光効率 (cd/A) 100cd/m <sup>2</sup> 時
実施例 5	5.8 / 2.6 (化合物[35]:化 合物[36])	0.1	5.7 / 2.2 (化合物[38])	0.1	0.4	5.8 / 2.6 (化合物[35]: 化合物[37])	(0.35, 0.40) 白色	25.2
比較例 3	5.8 / 2.6 (化合物[35]:化 合物[36])	—	—	—	—	5.8 / 2.6 (化合物[35]: 化合物[37])	(0.60, 0.34) 橙色	2.2

## 【 0 1 2 6 】

表 2 の結果から、発光層を、りん光発光性ホスト材料及びりん光発光性ドーパントを用いて構成した場合であっても、電子障壁層を介して、電子輸送性材料からなる 2 つの有機発光層を配置することにより、白色発光が得られ、発光効率も高い有機 EL 素子が得られ

ることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0127】

本発明によれば、電子障壁層を二つの発光層の間に入れることで、簡便な素子構成で白色素子を実現することができ、特に電子障壁層のイオン化ポテンシャルを発光層に近いレベルにすることで、高い効率を実現できる。また、りん光型の発光層を用いても、容易に高い効率の白色素子を実現できる。

##### 【0128】

本発明によれば、色変化が少ない白色系有機EL素子を提供することができ、情報表示機器、車載表示機器、照明等として好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0129】

【図1】図1は、本発明の有機EL素子の一実施形態の模式図である。

【図2】図2は、本発明の有機EL素子の電子障壁層（必須構成層）のエネルギーレベルを示す図である。

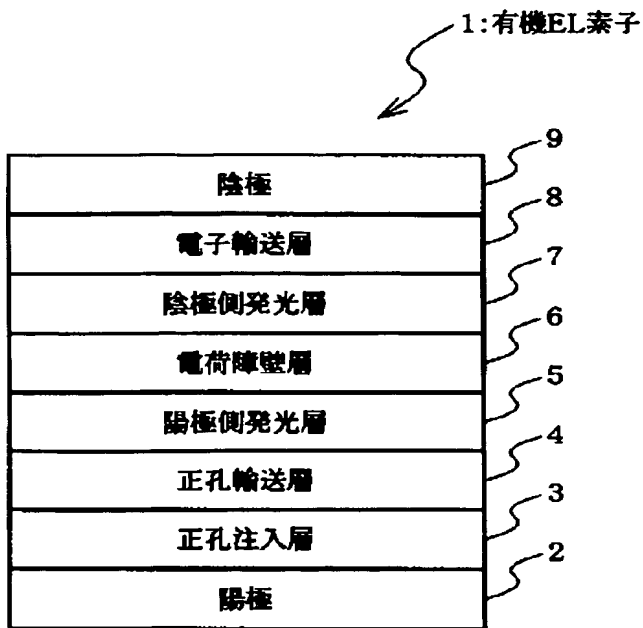
【図3】図3は、（a）実施例1、（b）実施例2、（c）実施例3、（d）実施例4、（e）比較例1及び（f）比較例2で作製したそれぞれの有機EL素子における電子障壁層前後のエネルギーレベルを示す図である。

#### 【符号の説明】

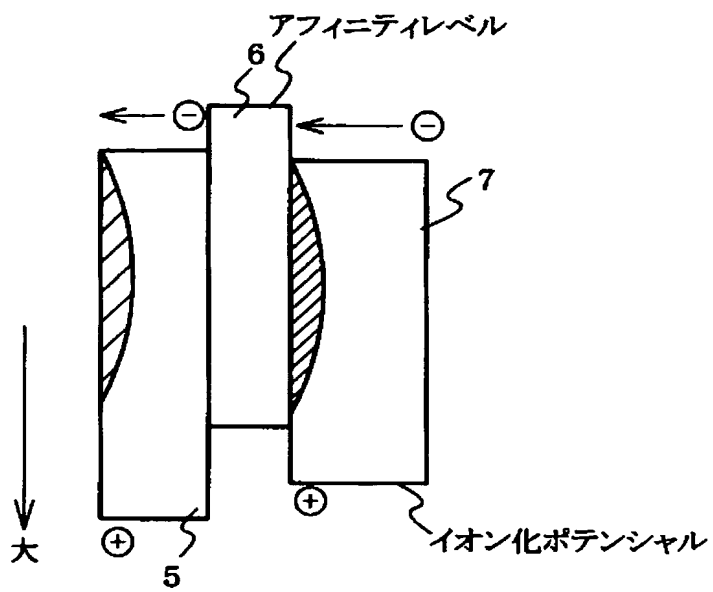
##### 【0130】

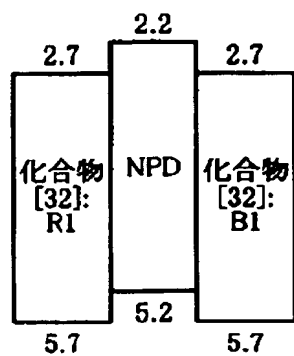
- 1・・・有機EL素子
- 2・・・陽極
- 3・・・正孔注入層（第一の有機層）
- 4・・・正孔輸送層
- 5・・・陽極側発光層
- 6・・・電子障壁層
- 7・・・陰極側発光層
- 8・・・電子輸送層（第二の有機層）
- 9・・・陰極

【 図 1 】

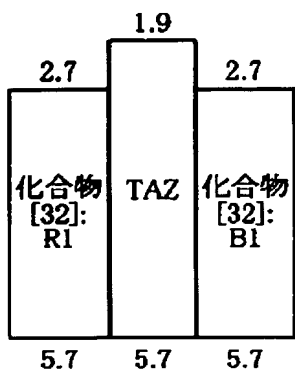


【 図 2 】

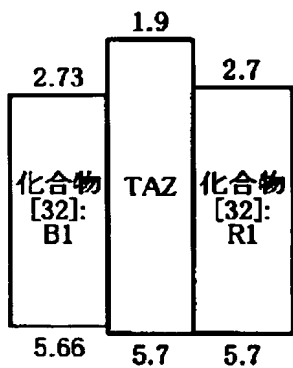




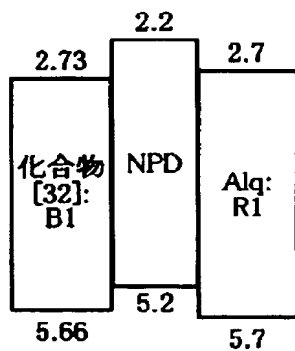
(a)



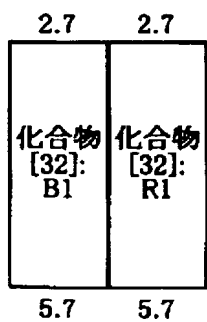
(b)



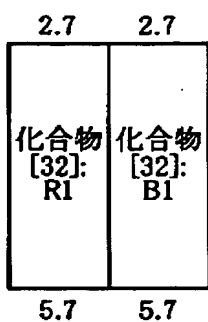
(c)



(d)



(e)



(f)

【要約】

【課題】 色度変化が少なく安定であり、且つ、低電圧駆動が可能で高効率な白色系有機EL素子を提供する。

【解決手段】 一対の電極と、それら電極間に少なくとも二層の有機発光層が挟持される有機エレクトロルミネッセンス素子において、

(1) 2つの有機発光層が電子障壁層を介して配置されており、

(2) 該2つの有機発光層がともに電子輸送性発光材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】 図2

1

0 0 0 1 8 3 6 4 6

、 19900808

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
出光興産株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005397

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-109651  
Filing date: 02 April 2004 (02.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse